

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131516
(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl. C09J163/00

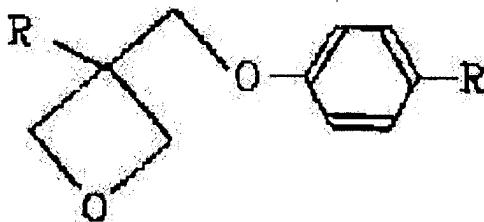
(21)Application number : 11-319041 (71)Applicant : KYORITSU KAGAKU SANGYO KK
(22)Date of filing : 10.11.1999 (72)Inventor : ARAYA YOSHIHISA

(54) CATIONIC CURABLE ADHESIVE COMPOSITION EXHIBITING HIGH ADHESIVITY TO HARD ADHESIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cation curable adhesive composition which exhibits high adhesivity to hard adhesive plastics represented by polyolefins and to various hard adhesive materials.

SOLUTION: This cation curable adhesive composition comprising a phenoxytetrahydrofuran of the general formula (R is a 1 to 5C alkyl group), an epoxy compound having an epoxy group or an alicyclic epoxy group and a cation curing catalyst as main components, wherein the phenoxytetrahydrofuran and the epoxy compound are compounded in a weight ratio of the phenoxytetrahydrofuran to the epoxy compound of 40:60 to 95:5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.2006
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-131516

(P2001-131516A)

(43)公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51)Int.Cl.⁷

C 09 J 163/00

識別記号

F I

C 09 J 163/00

テマコード(参考)

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平11-319041

(22)出願日 平成11年11月10日 (1999.11.10)

(71)出願人 000162434

協立化学産業株式会社

東京都千代田区内神田1-16-15

(72)発明者 新家 由久

千葉県木更津市潮見5-1-2 協立化学
産業株式会社木更津研究所内

(74)代理人 100070758

弁理士 染谷 仁

F ターム(参考) 4J040 EC061 EC062 EC071 EC072
EC211 EC212 EC261 EC262
HB43 HD18 HD21 JB02 JB08
KA12 KA13 KA14 LA06 LA07
MA05 MA10 MA11

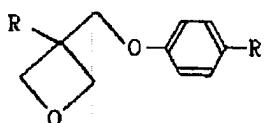
(54)【発明の名称】 難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリオレフィンに代表される難接着性プラスチック材料等、各種難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物を得る。

【構成】 一般式

【化1】

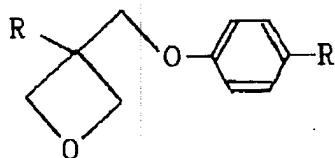


(Rは炭素数1～5のアルキル基)を有するフエノキシメチルオキセタンと、エポキシ基または脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物と、カチオン硬化触媒とを主成分として含有し、前記フエノキシメチルオキセタンおよびエポキシ化合物の配合比率が重量比でフエノキシメチルオキセタン：エポキシ化合物=40:60～95:5であることから構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



(Rは炭素数1～5のアルキル基)を有するフエノキシメチルオキセタンと、エポキシ基または脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物と、カチオン硬化触媒とを主成分として含有し、前記フエノキシメチルオキセタンおよびエポキシ化合物の配合比率が重量比でフエノキシメチルオキセタン：エポキシ化合物=40:60～95:5であることを特徴とする難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物。

【請求項2】 請求項1において、前記フエノキシメチルオキセタンが3-エチル-3-[（フエノキシ）メチル]オキセタンである請求項1に記載の難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物。

【請求項3】 請求項1において、前記エポキシ化合物がポリブタジエン系エポキシ化合物、ビスフエノールA型エポキシ化合物、フエノールノボラック型エポキシ化合物および脂環エポキシ化合物の群から選択された一種または複数種の組み合わせである請求項1に記載の難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1において、前記カチオン硬化触媒が光カチオン硬化触媒または熱カチオン硬化触媒である請求項1に記載の難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリオレフィン類に代表されるプラスチック類等、各種難接着性材料に対して高接着性を呈するカチオン硬化型接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン類に代表されるプラスチック材料等は難接着性材料として知られている。この種の難接着性材料に用いられる接着剤として、従来、ホットメルト系接着剤、プライマーを併用したシアノアクリレート系接着剤、被着体の表面処理を必要とするラジカル硬化型アクリル系接着剤、アクリル系粘着剤等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら公知の接着剤はそれぞれ次の欠点を有するものである。

【0004】ホットメルト系接着剤

ホットメルト系接着剤は加熱状態で使用に供されるもの

であるから、接着すべき材料の耐熱性によって使用が制限される。

【0005】シアノアクリレート系接着剤

シアノアクリレート系接着剤は各種耐環境試験に対して充分な結果を呈せず、信頼性に乏しい。

【0006】アクリル系接着剤

アクリル系接着剤は酸素によって硬化が阻害されるのみならず、各種耐環境試験に対して上述と同様、充分な結果を呈せず、信頼性に乏しい。

【0007】アクリル系粘着剤

アクリル系粘着剤は接着強度が低く、このため、フィルム類の貼り合わせ等には使用されている例もあるが、構造的強度の要求される分野には不適である。

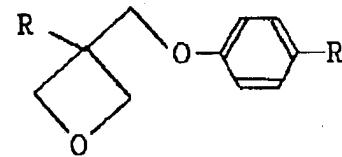
【0008】上述各種接着剤のほかに、エポキシ系-カチオン重合型接着剤も知られている。これは酸素によって硬化阻害されることもなく、耐溶剤性にも優れ、かつ低アウトガス、低硬化収縮性等の優れた特性を有するものであるが、ポリオレフィン類に代表される難接着プラスチック材料に対する接着性は極めて低い。

【0009】そこで、本発明の目的はポリオレフィンに代表される難接着性プラスチック材料等、各種難接着性材料に対して高接着性を呈し、上述の公知技術に存する欠点を改良したカチオン硬化型接着剤組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明によれば、一般式

【化2】



(Rは炭素数1～5のアルキル基)を有するフエノキシメチルオキセタンと、エポキシ基または脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物と、カチオン硬化触媒とを主成分として含有し、前記フエノキシメチルオキセタンおよびエポキシ化合物の配合比率が重量比でフエノキシメチルオキセタン：エポキシ化合物=40:60～95:5であることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の態様】以下、本発明を具体的に詳述する。

【0012】本発明に用いられる上述一般式を有するフエノキシメチルオキセタンは具体的には3-メチル（またはエチル、プロピル、ブチル、ベンチル）-3-[（フエノキシ）メチル（またはエチル、プロピル、ブチル、ベンチル）]オキセタン等であるが、この中で特に好ましい例としては、3-エチル-3-[（フエノキシ）メチル]オキセタンが挙げられる。

【0013】また、本発明に用いられるエポキシ化合物はエポキシ基または脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物である。エポキシ基を有する化合物としては、具体的にはポリブタジエン系エポキシ化合物（一例として、商品名：PB3600 ダイセル化学（株）製）、ビスフェノールA型エポキシ化合物（一例として、商品名：850S 大日本インキ製造（株）製）、フェノールノボラック型エポキシ化合物（一例として、商品名：N740 大日本インキ製造（株）製）等が挙げられ、また、脂環エポキシ基を有する化合物としては商品名ER10 L4206（ユニオンカーバイド製）、ERL4221（ユニオンカーバイド製）等が挙げられる。本発明では、これらはエポキシ基を有する化合物と脂環エポキシ基を有する化合物を組み合わせて使用することが好ましいが、それぞれ単独で使用することもできる。

【0014】本発明における上述フェノキシメチルオキセタンとエポキシ化合物の配合比率は重量比率でフェノキシメチルオキセタン：エポキシ化合物=40：60～95：5の範囲であり、この範囲を逸脱すると、難接着性材料に対して高接着性を呈することができず、本発明効果を奏し得ない。

【0015】さらに、本発明に用いられるカチオン硬化触媒は、光カチオン硬化触媒、および熱カチオン硬化触媒である。光カチオン硬化触媒としては、具体的には、アンチモン系スルフォニウム塩化合物（例えば、商品名SP170 旭電化工業（株）製）、リン系スルフォニウム塩化合物（例えば、商品名SP150 旭電化工業（株）製）が挙げられ、また、熱カチオン硬化触媒としては、具体的にはアンチモン系スルフォニウム塩化合物（例えば、商品名SI-100L 三新化学（株）製）が挙げられる。

【0016】上述の本発明にかかるカチオン硬化型接着組成物はポリオレフィン類に代表される難接着性プラスチック材料の同種材料同士あるいはこれと例えばホウケイ酸ガラスとの異種材料同士間に介在させ、光カチオン硬化触媒の場合、例えば照射量3000mJ/cm²の紫外線を照射して硬化し、熱カチオン硬化触媒の場合、例えば、温度120°Cのオーブン中で加熱して硬化し、高接着性を呈するものである。

【0017】上述難接着性プラスチック材料としては、日本ゼオン（株）製ゼオネックス（シクロペンタジエン系ポリマーで、光学用レンズ、ディスク材料として使用される）、ポリプロピレン（PP）、液晶ポリマー（LCP）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンポリマー（ABS）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリプロピレナルファイト（PPS）、ポリスチレン（PS）、ポリイミド（PI）等が挙げられる。

【0018】

【発明の実施例】以下、実施例により本発明を具体的に詳述するが、本発明はこれら実施例によって権利範囲が

制限されるものではない。

【0019】【実施例1】次の（1）～（4）の各成分を用いて、表1に示す配合比率で試料No.1～11を調製した。

（1）3-エチル-3[（フェノキシ）メチル]オキセタン：商品名PhOX東亜合成（株）製。

（2）ポリブタジエン系エポキシ化合物：商品名PB3600 ダイセル化学（株）製。

（3）脂環エポキシ化合物：商品名ERL4206 ユニオンカーバイド製。

（4）アンチモン系スルフォニウム塩化合物（光カチオン硬化触媒：商品名SP-170 旭電化工業（株）製。

【0020】これら各試料について、難接着性プラスチック材料として日本ゼオン（株）製商品名ゼオネックスを用いて接着強度試験を行った。試験は次のようにして行った。まず、ゼオネックスを縦2.5cm、横1.5cm、幅5.0mmの大きさに裁断して試験片を作製した。次いで、この試験片に各試料を厚み50μm、接着面積6mm²で塗布し、同種の試験片ではさんで、貼り合わせた後、照射量3000mJ/cm²の紫外線を照射して硬化させた。

【0021】接着された各試験片について、オートグラフ（島津製作所製）を用いて割裂強度試験を行い、ゼオネックスに対する接着性を測定し、結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

(単位：重量部)

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
成分											
PhOX	30	40	50	60	70	80	90	90	90	95	100
PB3600	50	50	40	30	20	10	5	10	—	3	—
ERL4206	20	10	10	10	10	10	5	—	10	2	—
SP-170	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

試験結果	接着強度 (kg)	0.15kg /6mmφ	0.89kg /6mmφ	0.91kg /6mmφ	0.96kg /6mmφ	1.15kg /6mmφ	5.15kg /6mmφ	5.31kg /6mmφ	5.65kg /6mmφ	5.39kg /6mmφ	6.02kg /6mmφ	測定値
												不

【0023】表1から次のことがわかる。試料No.2~10に示されるように、フェノキシメチルオキセダンとエポキシ化合物の配合比率が重量比で40:60~95:5の範囲内にいずれも高割裂強度を呈している。また、エポキシ化合物としてPB3600またはERL4206のいずれか一方しか含まない試料No.8および9でも、良好な割裂強度試験結果を示している。

【0024】しかし、試料No.1および11では、フェノキシメチルオキセダンとエポキシ化合物の配合比率が上記範囲から逸脱している。このうち、試料No.1では、接着強度が0.15kg/16mmφであって、試料No.2~10よりも大きく劣っている。また、試料No.11では接着強度を評価できるような皮膜は形成されず、硬化というよりはむしろゲル化であった。

【0025】【実施例2】表1の試料No.6について、各種難接着プラスチック材料とホウケイ酸ガラスとの異種材料同士での接着性試験を行った。各種難接着性プラスチック材料としては、ポリプロピレン(PP)、液晶ポリマー(LCP)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンポリマー(ABS)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリプロピレンサルファイド(PPS)、ポリスチレン(PS)およびポリイミド(PI)を用いた。

【0026】上述各種接着プラスチック材料を縦2.5cm、横1.5cm、幅3.0mmの試験片とし、また、ホウケイ酸ガラスを縦2.5cm、横1.0mm、幅1.0mmの試験片とし、これら試験片の一方に試料No.6を厚み50μm、面積6mmφで塗布し、これに他方の試験片をかぶせて貼り合わせた後、紫外線を照射量3000mJ/cm²で照射して硬化させた。得られた試験片についてオートグラフ(島津製作所製)を用いて実施例1と同様に割裂強度試験を行い、結果を表2に示した。

【0027】

【表2】

試験片	PP/ガラス	LCP/ガラス	ABS/ガラス	PBT/ガラス
接着強度 (破壊モード)	5.02 kg/6mmφ PPから界面破壊	6.09 kg/6mmφ ガラス材破	7.44 kg/6mmφ ガラス材破	7.63 kg/6mmφ ガラス材破

試験片	PPS/ガラス	PS/ガラス	PI/ガラス
接着強度 (破壊モード)	5.80 kg/6mmφ PPSから界面破壊	4.46 kg/6mmφ PSから界面破壊	8.80 kg/6mmφ ガラス材破

【0028】表2から、本発明試料は難接着性材料と、これとは異なる材料との間でも高接着性を呈することがわかる。

【0029】【実施例3】表1の試料No.6について、硬化触媒SP-170の代わりに、触媒量は変えずに次の触媒(A)および(B)、すなわち、

(A)光カチオン硬化触媒: リン系スルフォニウム塩化物(SPI50 旭電化工業(株)製)

(B)熱カチオン硬化触媒: アンチモン系スルフォニウム塩化合物(SI-100L 三新化学(株)製)

を用いて試料AおよびBとし、実施例1と同様に接着力*

* 試験を行った。

【0030】接着力試験は次のようにして行った。まず、ゼオネックスを縦2.5cm、横1.5cm、幅5.0mmの試験片とし、これに厚み50μm、面積6mm²で試料A、Bをそれぞれ塗布し、ゼオネックス同士の試験片を貼り合わせ、紫外線(照射量3000mJ/cm²)を照射して硬化させた。次いで、得られた試験片を実施例1と同様にオートグラフ(島津製作所製)を用いて割裂強度試験を行い、結果を表3に示した。

【0031】

【表3】

試験	A	B
接着強度	5.72 kg/6mmφ	5.81 kg/6mmφ

【0032】表3から、硬化触媒が光カチオン硬化触媒であっても、熱カチオン硬化触媒であっても、いずれも高接着性を呈することがわかる。

【0033】【実施例4】次の(1)～(7)の各成分を用いて表4に示す配合比率で試料No.12～15を調製した。

(1) PhOX 実施例1と同じ。

(2) PB3600 "

(3) ERL4206 "

(4) ピスフェノールA型エポキシオリゴマー:商品名

850S 大日本インキ製造(株)製。

(5) フェノールノボラック型エポキシオリゴマー:商品名N740 大日本インキ製造(株)製。

(6) 脂環エポキシ化合物:商品名ERL4221 ユニオンカーバイド製。

(7) SPI70 実施例1と同じ。

【0034】これら各試料について実施例1と同様にして割裂強度試験を行い、ゼオネックスに対する接着性を測定し、結果を表4に示した。

【0035】

【表4】

(重量部)

成分	試料No.	12	13	14	15
P h O X		9 0	9 0	9 0	9 0
P B 3 6 0 0		—	—	—	—
E R L 4 2 0 6		1 0	1 0	—	—
8 5 0 S		1 0	—	1 0	—
N 7 4 0		—	1 0	—	1 0
E R L 4 2 2 1		—	—	1 0	1 0
S P - 1 7 0		2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
試験結果					
接着強度 (kg)		6. 33kg /6mmφ	6. 07kg /6mmφ	5. 65kg /6mmφ	3. 83kg /6mmφ

【0036】表4から、試料No.12～15のいずれも優れた接着強度を呈し、難接着性プラスチック材料に対して高接着性を呈することがわかる。

【0037】

【発明の効果】以上のとおり、本発明はエポキシ化合物

に加えて、フエノキシメチルオキセタンを主成分として含有させたから、従来では接着不可能だったポリオレインに代表される難接着性プラスチック材料等、各種難接着性材料に対して高接着性を呈する。